

Plasma polymer coating, useful for coating electrical equipment housings, window frame etc.

Publication number: DE19924108

Publication date: 2000-11-30

Inventor: SCHNEIDER GUENTER (DE); RAUSCHNABEL JOHANNES (DE); VOIGT JOHANNES (DE)

Applicant: BOSCH GMBH ROBERT (DE)

Classification:

- international: **B05D7/24; C08F2/52; B05D7/24; C08F2/46; (IPC1-7): C08F2/52; B05D7/02; B05D7/24**

- European: B05D7/24E; C08F2/52

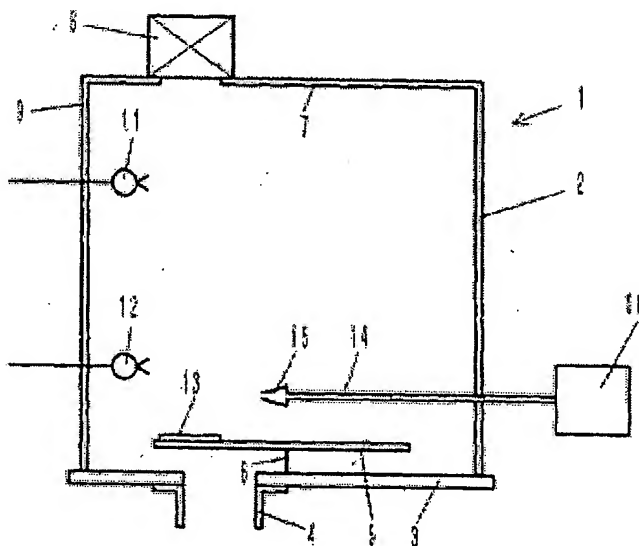
Application number: DE19991024108 19990526

Priority number(s): DE19991024108 19990526

Report a data error here

Abstract of DE19924108

A plasma polymer coating, (I) on a substrate comprises a solid or liquid, organic or organometallic compound (II) which is atomized when exposed to the conditions of the plasma polymerization. An Independent claim is included for a process for the production of (I) by the introduction of (II) into the plasma reactor in the form of liquid droplets.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 24 108 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 08 F 2/52
B 05 D 7/02
B 05 D 7/24

⑳ Aktenzeichen: 199 24 108.2
㉔ Anmeldetag: 26. 5. 1999
㉓ Offenlegungstag: 30. 11. 2000

DE 199 24 108 A 1

㉑ Anmelder:
Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

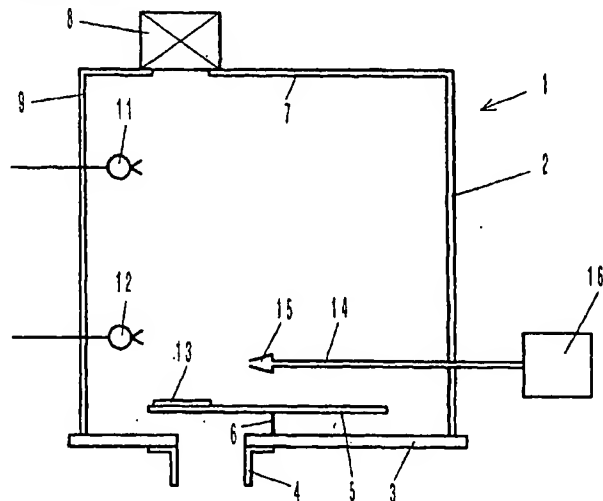
㉒ Erfinder:
Schneider, Guenter, 74354 Besigheim, DE;
Rauschnabel, Johannes, Dr., 70197 Stuttgart, DE;
Voigt, Johannes, Dr., 71229 Leonberg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Plasmapolymerbeschichtung und Verfahren zu deren Herstellung

⑤7 Um eine Plasmapolymerbeschichtung mit speziellen Eigenschaften, beispielsweise hinsichtlich ihrer UV-Lichtabschirmung, ihrer Korrosionsverhinderung oder ihres Farbtons, auszustatten, wird eine Plasmapolymerbeschichtung auf einem Substrat, in die mindestens eine feste oder flüssige organische oder metallorganische Verbindung eingebaut ist, welche fragmentiert wird, wenn sie den Bedingungen der Plasmapolymerisation ausgesetzt wird, und ein Verfahren insbesondere zur Herstellung einer solchen Beschichtung vorgeschlagen, bei dem in die plasmaunterstützt aufwachsende Beschichtung mindestens eine feste oder flüssige, organische oder metallorganische Verbindung eingebaut wird, welche fragmentiert wird, wenn sie den Bedingungen der Plasmapolymerisation ausgesetzt wird, und welche in Form flüssiger Tröpfchen in den Plasmareaktor eingebracht wird.



DE 199 24 108 A 1

Beschreibung

Stand der Technik

Die Erfindung betrifft eine Plasmapolymerschichtung auf einem Substrat und ein Verfahren insbesondere zu deren Herstellung.

Kunststoffteile, wie Gehäuse für Elektrogeräte, Fensterprofile, Scheinwerferstreuscheiben und Karosserieelemente können mit geringerem Fertigungsaufwand und trotzdem weit höherer Formgenauigkeit hergestellt werden, als wenn die Teile aus Glas, Metall oder Holz gefertigt werden. Es kommt hinzu, daß aus Kunststoff komplexere Formen als zuvor mit integrierten Zusatzformen, wie die Abdeckung für den Hauptscheinwerfer und die Blinkleuchte in einem Stück, hergestellt werden können. Deshalb werden Kunststoffe zunehmend angewandt. Um die Kunststoffteile optimal einsetzen zu können, ist es aber bei vielen Anwendungen, beispielsweise bei Scheinwerferstreuscheiben, erforderlich, die relativ weichen, und chemisch nicht sehr widerstandsfähigen Kunststoffoberflächen zu vergüten, um sie kratz- und verschleißfest zu machen und gegen Witterungseinflüsse, insbesondere gegen UV-Degradation, zu schützen.

In der Japanischen Patentanmeldung mit der Anmeldungsnummer 05328413 (Patent Abstract of Japan, Veröffentlichungsnummer 07187717 A) ist ein Lack beschrieben, in dem eine UV-Licht absorbierende Verbindung auf Indol-Basis dispergiert ist, mit dem die Oberflächen von Kunststoffteilen beschichtet werden können, um sie gegen UV-Degradation zu schützen. Die Lackschicht vermag zwar die UV-Degradation zu verhindern, sie ist aber nicht kratzfest. Das Verfahren ist ziemlich aufwendig, weil noch eine harte Beschichtung auf Siliconbasis aufgebracht wird, um die Kratzfestigkeit zu verbessern.

Bekannt sind auch ein- oder zweischichtige Kratzfestlacksysteme auf Siliconbasis, die entweder durch Flut- oder Spritzlackierung, beispielsweise auf Scheinwerferstreuscheiben, aufgebracht werden, wobei UV-Absorber im Lack gelöst sind. Die Kratzfestigkeit ist aber immer noch nicht zufriedenstellend.

Es kommt hinzu, daß die Kombination von Schichtelastizität – und damit die Möglichkeit einer optimalen Anpassung des Schichtsystems an das Elastizitätsmodul des Kunststoffs – und oberflächlich hoher Schichthärte bei Lackierungen kaum erreicht werden kann.

Ein Verfahren, um Kunststoffoberflächen kratz- und verschleißfest zu machen, ist beispielsweise in dem EP-Patent 0 177 517 beschrieben. Dabei wird eine dünne Schicht aus siliciumorganischen Monomeren mittels Plasmapolymersation auf den Kunststoffoberflächen aufgebracht. Die aufgetragene Schicht haftet sehr gut auf der Kunststoffoberfläche und verändert wegen ihrer geringen Dicke nicht die Formgenauigkeit des Kunststoffteils.

In dem US-Patent 5,156,882 sind UV-Licht absorbierende, abriebfeste Beschichtungen und Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben, wobei die Beschichtung mittels plasmaunterstützter chemischer Abscheidung aus der Dampfphase erzeugt wird und wobei als UV-Absorber anorganische Oxide eingebaut werden. Die Beschichtung beinhaltet Multilagenstrukturen, wobei die Einzelschichten hinsichtlich Schichtdicke und Brechungsindex über die ganze Fläche sehr präzise abgeschieden werden müssen.

Plasmapolymerschichten eignen sich auch dazu, Substrate aus Kunststoff, aber beispielsweise auch aus Metall gegen Korrosion zu schützen. Probleme treten allerdings dann auf, wenn die Korrosionsschutzschicht mechanisch beschädigt wird.

Bisher ist es – obwohl wünschenswert – nicht möglich, durch in die Plasmapolymerschichtung eingebrachte Farbstoffe die Kunststoffoberfläche farblich zu gestalten.

Das Einbringen von organischen UV-Absorbem, Korrosionsinhibitoren und Farbstoffen in die oben beschriebenen Plasmapolymerschichtungen wurde bisher durch molekulare Zersetzung und Neuvernetzung der Monomeren unter Einwirkung des Plasmas verhindert, denn größere organische Moleküle, die, wie beispielsweise UV-Absorber, ausgedehnte konjugierte Mehrfachbindungen und/oder empfindliche chromophore Substituenten aufweisen, werden unter üblichen Abscheidebedingungen im Plasma fragmentiert.

Die Erfindung und ihre Vorteile

Den Erfindern ist es gelungen, eine Plasmapolymerschichtung mit sehr guten mechanischen Eigenschaften für Substrate bereitzustellen, in die mindestens eine feste oder flüssige, organische oder metallorganische Verbindung (im folgenden kurz als "Verbindung" bezeichnet) eingebaut ist, welche fragmentiert wird, wenn sie den Bedingungen der Plasmapolymersation ausgesetzt wird, und ein einfaches Verfahren zu deren Herstellung anzugeben, bei dem in die plasmaunterstützt aufwachsende Polymerschichtung mindestens eine Verbindung eingebaut ist, welche fragmentiert wird, wenn sie den Bedingungen der Plasmapolymersation ausgesetzt wird, und welche in Form flüssiger Tröpfchen in den Plasmareaktor eingebracht wird. Die Moleküle der Verbindung im Innern der Tröpfchen sind von der Wirkung des Plasmas abgeschirmt und es gelingt deshalb, sie im wesentlichen unversehrt in die Plasmapolymerschichtung (im folgenden kurz als "Beschichtung" bezeichnet) einzubauen.

Die erfindungsgemäße Beschichtung ist dünn, so daß die Maßgenauigkeit der mit ihr beschichteten Substrate erhalten bleibt, haftet ausgezeichnet auf dem Substrat und ist durch die den eingebauten Verbindungen eigentümlichen Eigenschaften, wie beispielsweise eine starke UV-Lichtabsorption, ausgezeichnet und gleichzeitig kratzfest bzw. stellt aufgrund der Eigenschaften der eingebauten Verbindung auch unter mechanischer Beanspruchung einen dauerhaften und zuverlässigen Korrosionsschutz bereit.

Um einen großen Anteil der eingesetzten Verbindung in die Beschichtung einzubauen, wird die Tröpfchengröße in vorteilhafter Weise mit der Aktivierung der in den Plasmareaktor eingebrachten Materie abgestimmt, wobei die Aktivierung im wesentlichen vom Druck im Plasmareaktor, von der eingestrahlen Leistung und von der Dauer der Plasmaeinwirkung abhängt.

Plasmapolymerschichten, die bei der Erfindung als Matrix Anwendung finden, werden aus organischen, bevorzugt siliciumorganischen Monomeren, gegebenenfalls unter Zufügung von u. a. Sauerstoff, Stickstoff und/oder Edelgasen, hergestellt.

Die mechanischen Eigenschaften der Polymermatrix und die Wirkung der eingebauten Verbindung lassen sich durch gezieltes Variieren der Polymerzusammensetzung in Aufwuchsrichtung verbessern; u. a. dadurch, daß das Polymer hinsichtlich seiner Elastizität an der Grenze zum Substrat und an der Oberfläche hinsichtlich seiner Kratzfestigkeit optimiert wird, und daß die genannten Verbindungen als Zwischenschicht aufgebracht oder in die aufwachsende Polymermatrix eingebaut werden oder in die poröse Polymermatrix und/oder – sofern es Porosität aufweist – in das Substrat eindiffundieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht ein schnelles gleichmäßiges Aufwachsen der Beschichtung auch auf großflächigen und komplex geformten Substraten und läßt

sich unter Anwendung und dem synergistischen Zusammenwirken von technisch ausgereiften aus der Beschichtungstechnik und gegebenenfalls aus der Kraftfahrzeugtechnik bekannten Vorrichtungen ohne großen Anpassungsaufwand durchführen.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Plasmapolymerschichtung und des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen aufgeführt.

Die Zeichnung

Im folgenden wird die Erfindung anhand von durch Zeichnungen erläuterten Ausführungsbeispielen detailliert beschrieben. Es zeigen

Fig. 1 in schematischer Querschnittsdarstellung eine Ausführungsform eines Plasmareaktors, mit dem das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann, und die

Fig. 2a, 2b und 3 in schematischen Querschnittsdarstellungen Ausführungen der erfindungsgemäßen Plasmapolymerschichtung.

Beschreibung von Ausführungsbeispielen

Die im folgenden beschriebenen Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Plasmapolymerschichtung und des erfindungsgemäßen Verfahrens sind zwar besonders vorteilhaft, es sei aber klagestellt, daß sie nur beispielhaft genannt sind und daß mannigfaltige Abweichungen von ihnen im Rahmen der Ansprüche möglich sind.

Es wird als Matrix eine Plasmapolymerschichtung aus – bevorzugt – siliciumorganischen Monomeren, gegebenenfalls unter Zusatz von Sauerstoff, Stickstoff und/oder Edelgasen, erzeugt, die ausgezeichnete mechanische Eigenschaften, wie Härte in Kombination mit Elastizität und Haftvermögen, aufweist, und in die eine Verbindung mit speziellen Eigenschaften, einerseits schonend, so daß ihre eigenschaftsbestimmende Molekülstruktur nicht zerstört wird, und andererseits so eingebaut ist, daß der Zusammenhalt der Moleküle der genannten Verbindung untereinander und die Haftung der Moleküle an der Matrix ausreicht, um ihr Verdampfen zu verhindern.

Die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung und der Zusammenhalt der Verbindungsmoleküle untereinander und mit dem Polymer werden durch die Aktivierung der zugeführten, aus dem Monomer und der genannten Verbindung bestehenden Materie im Gasraum verbessert. Die Aktivierung hängt von der eingestrahnten Leistung, von der Dauer der Einwirkung des Plasmas und vom Druck im Plasmareaktor ab. Die eingestrahnte Leistung hängt auch von der Frequenz des eingekoppelten Feldes ab. Bei der Dauer der Einwirkung spielt u. a. eine Rolle, ob das Plasma gepulst oder ungepulst betrieben wird. Je niedriger der Druck ist, desto stärker ist die Aktivierung, weil mit abnehmendem Druck die Mittlere Freie Weglänge der aktiven Plasmaspezies sich erhöht und damit die Energie, mit der sie zusammenstoßen. Bei niedrigem Druck ist aber auch die Abscheidungsrate gering und der apparative Aufwand beträchtlich. Deshalb wurde schon länger angestrebt, die Plasmapolymerschichtung bei höheren Drucken durchzuführen. Tatsächlich waren Versuche erfolgreich, auch bei höheren Drucken (größenordnungsmäßig 1 mbar) Beschichtungen mit sehr guten mechanischen Eigenschaften zu erzeugen. Aber auch bei solchen Drucken werden organische Moleküle zum mindesten teilweise fragmentiert, die als UV-Absorber und als Korrosionsinhibitoren und als Farbstoff Verwendung finden. Indem die Verbindung in Tröpfchenform in den Plasmareaktor eingebracht wird, läßt sich das Plasma gewissermaßen überlisten. Auch bei relativ niedrigem Druck werden wäh-

rend der Flugphase nur die Moleküle im Bereich der Tröpfchenoberfläche fragmentiert, während die Moleküle im Innern der Tröpfchen während dieser Phase die Plasmabehandlung ohne Beeinträchtigung überstehen. Mit abnehmendem Druck wird deshalb der Tröpfchendurchmesser vergrößert, wodurch sich sicherstellen läßt, daß ein ausreichender Teil der Moleküle unversehrt bleibt. Beim Auftreffen der Tröpfchen auf das Substrat werden diese zerplatzen, wobei ein Teil der Flüssigkeit gegebenenfalls in eine poröse

Unterlage eindiffundiert, ein anderer Teil auf der Schicht gespreitet wird und ein letzter Anteil verdampft. Die Temperatur des Substrats, die Geschwindigkeit der Tröpfchen, das Druckregime und die Beschaffenheit der Oberfläche haben Einfluß auf das Verhalten der Tröpfchen beim Auftreffen auf die Oberfläche. Darüberhinaus kann durch gleichzeitiges Einleiten eines gasförmigen Monomers, das vollständig aktiviert wird, eine gute Einbettung der unfragmentierten Tröpfchenanteile in die Matrix erreicht werden, in sofern als diese Spezies sich auch über die auf die Unterlage getroffenen Tröpfchen/Tröpfchenanteile lagert und diese dadurch vor weiterer (plasma)chemischer Reaktion schützt. Zwar kann dabei gleichzeitig die Fragmentierung in der Flugphase zunehmen, jedoch ist auch in diesem Fall die schützende Wirkung größer, so daß die Bilanz positiv ist.

Um eine Beschichtung mit möglichst günstigen Eigenschaften zu erzeugen, wird darüber hinaus die Zusammensetzung der Beschichtung in Aufwuchsrichtung variiert. Soll beispielsweise eine kratzfeste, gut haftende Beschichtung mit guter UV-Absorption erzeugt werden, dann soll damit das Substrat und nicht die Beschichtung vor dem UV-Licht geschützt werden, so daß es unwesentlich ist, wo sich in der Beschichtung die organischen, UV-Licht absorbierenden Moleküle befinden. Man wird deshalb die UV-Absorber so einbauen, daß die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung optimal bleiben.

Hingegen kommt es bei der Kratzfestigkeit insbesondere auf eine harte Oberfläche und bei der guten Haftung auf eine starke chemische Anbindung der Beschichtungsunterseite an das Substrat an, was – bei einer Plasmapolymerschicht aus siliciumhaltigen Monomeren – beispielsweise in Bezug auf die Haftung durch niedrigen Druck und bezüglich der Härte zusätzlich durch einen Sauerstoffanteil im Plasmagas erreicht wird, was beides für die Verbindung schädlich ist. Deshalb wird man bevorzugt, nachdem zunächst eine sehr dünne Belegung der Substratoberfläche mit dem Plasmapolymere bei niedrigem Druck erzeugt worden ist, bei relativ hohem Druck eine Schicht aufbringen, die aus der genannten Verbindung besteht oder einen hohen Anteil von ihr enthält, und schließlich, wobei zunehmend Sauerstoff zugegeben und der Druck gegebenenfalls wieder erniedrigt wird, eine harte, an der Oberfläche im wesentlichen aus SiO_2 bestehende Schicht erzeugt wird.

Der in der Fig. 1 gezeigte Plasmareaktor 1 ist zur Abscheidung der erfindungsgemäßen Plasmabeschichtung geeignet. Er weist eine zylindrische Glocke 2 auf, welche auf einer waagrecht liegenden Grundplatte 3 aufsteht, an die der Absaugstutzen 4 angeflanscht ist, über welchen die nicht gezeigte Absaugpumpe mit dem Reaktor 1 verbunden ist. Für den bei dem Verfahren angewandten Druckbereich sind zum Absaugen Drehschieber- oder Hubkolbenpumpen ausreichend. In geringem Abstand von der Grundplatte ist der parallel zur Grundplatte ausgerichtete Substrathalter 5 angeordnet, der um eine senkrecht auf der Grundplatte stehende Achse 6 drehbar ist. In die Deckplatte 7 der Glocke 2 ist etwa in der Mitte zwischen dem Mittelpunkt der Platte und ihrer Peripherie eine Öffnung eingebracht, in welche eine MW-Quelle 8 eingelassen ist. In den Zylindermantel 9 sind übereinander etwa auf der zur Zylinderachse parallelen Li-

nie, welche von dem zur Öffnung in der Deckplatte nächsten Punkt der Deckplattenperipherie ausgeht, zwei Gaseinlässe 11 und 12 vorhanden, welche zum Einführen von Plasmagasen, wie einerseits Edelgasen und gegebenenfalls Stickstoff oder Sauerstoff und andererseits die zu polymerisierbaren Monomeren, wie ein Siloxanpolymer, beispielsweise HMDS(O), dienen. Der beschriebene Aufbau entspricht einem konventionellen Plasmareaktor zum aufeinanderfolgenden Beschichten einer festgelegten Zahl von gleichzeitig in den Reaktor eingebrachten Substraten 13, von denen nur das unter der Plasmaquelle liegende gezeigt ist.

Neu an dem Plasmareaktor 1 ist ein zusätzlicher Einlaß 14 in Form eines in den Reaktor bis etwa zur Mittelachse des Zylinders hineinragenden Rohrs, das in eine Düse 15 ausläuft. Das andere Ende des Einlasses 14 ist mit einer Einspritzpumpe 16 verbunden, wie sie für die Kraftstoffeinspritzung in Kraftfahrzeugen eingesetzt wird, mit der die Verbindung in Tröpfchenform injiziert wird.

Um komplex geformte und/oder großflächige Substrate zu beschichten, wird der Plasmareaktor 1 mit jeweils mehreren entsprechend positionierten Gaseinlässen für die Gase und mehreren entsprechend positionierten und ausgerichteten Düsen für das Einspritzen der Verbindung ausgerüstet.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtung unter Verwendung des in der Fig. 1 gezeigten Plasmareaktors 1 werden bei angehobener Glocke die Substrate, welche beispielsweise aus PC (Polycarbonat), PMMA (Polymethylmethacrylat) oder auch aus einem Metall bestehen, auf den Substrathalter gelegt. Dann wird der Reaktor verschlossen und evakuiert. Zur Beschichtung werden die Substrate der Reihe nach dem Plasma unterworfen, das gepulst oder un gepulst mit einer auf eine Vakuumkammer mit 0,5 m³ Volumen bezogenen elektrischen Leistung zwischen etwa 100 und etwa 2000 W, bevorzugt zwischen etwa 300 und etwa 1200 W, und einer Frequenz des eingekoppelten Feldes zwischen etwa 10 kHz und etwa 4,9 GHz, bevorzugt zwischen etwa 200 kHz und etwa 2,45 GHz betrieben wird. Der üblicherweise angewandte Druckbereich ist nach oben um eine Größenordnung ausgeweitet und liegt bevorzugt zwischen etwa 0,1 und etwa 10 mbar. Das Monomer zur Erzeugung der Polymermatrix, wie HMDS(O), strömt während der Beschichtung – beispielsweise – durch den Gaseinlaß 12 in den Reaktorraum ein. Während der Phasen, in welchen die organische Verbindung eingebaut wird, werden durch die Düse 15 geringe Mengen der organischen Verbindung unter hohem Druck als Tröpfchen in den Reaktor eingespritzt. Die Tröpfchengröße wird über den Einspritzdruck, die Einspritzmenge und die Düsengeometrie gesteuert und liegt bevorzugt im Bereich zwischen etwa 0,1 und etwa 500 µm, und noch bevorzugter zwischen etwa 1 und etwa 250 µm. Um solche Tröpfchengrößen zu erzielen, werden etwa 50 bis etwa 250 ml/Std. Flüssigkeit mit einem Druck im Bereich zwischen etwa 100 und etwa 500 bar eingespritzt.

Alternativ können die Tröpfchen auch durch die elektrostatische Zerstäubungsabscheidung (Electrostatic Spray Deposition (ESD)) auf das Substrat aufgebracht werden. Dabei wird eine Lösung der Verbindung mittels einer Pumpe, wie einer Spritzenpumpe, durch eine Düse gedrückt und dabei das Lösungsmittel in einem elektrischen Feld zwischen dem Düsenausgang und dem Substrat elektrostatisch aufgeladen, wodurch die Oberflächenspannung vermindert und die Zerstäubung der Lösung verursacht wird (s. Chen. C. H., Buysman A. A. J. "Fabrication of LiCoO₂ Thin Film Cathodes . . . by Electrostatic Spray Pyrolysis", Solid State Ionics 80 (1995)). Die Tröpfchengröße hängt dabei insbesondere von der Stärke des elektrischen Feldes und der Zusammensetzung des Lösungsmittels und in geringem Maß von der Einspritzmenge und noch weniger vom Ein-

spritzdruck ab. Die einstellbare Tröpfchengröße reicht von etwa 10 nm bis in den µm-Bereich. Da in einen evakuierten Plasmareaktor hinein zerstäubt wird, darf das Lösungsmittel nicht zu leicht verdampfbar sein. Die abgeschiedenen Schichten können porös sein. Ist die Porosität der abgeschiedenen Schicht zu hoch, kann sie durch Hitze oder durch Ionenbeschuß kompaktiert werden, wobei beim Ionenbeschuß das Plasma ausgenutzt oder das Substrat elektrisch vorgespannt wird.

In dieser Beschreibung werden Beschichtungen angegeben, welche UV-Absorber, Korrosionsinhibitoren und Farbstoffe enthalten. Als UV-Absorber sind sterisch gehinderte Amine, wie Triazine oder Benzotriazol, Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen, wie Benzophenonderivate, Titanverbindungen, wie Tetraisopropoxytitan, oder auch Hostavin®, ein von der Höchst AG stammendes Lichtschutzmittel für Kunststoffe auf der Basis von Benzophenonderivaten, sterisch gehinderten Aminen und organischen Nickelverbindungen und Uvinal®, ein von der BASF AG stammendes Lichtschutzmittel auf der Basis substituierter Benzophenone, Acrylate und 4-Aminobenzoesäureester, als Korrosionsinhibitoren Kieselsäureester, wie Methyltriethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan oder Triethoxysilanol, oder halogenierte Silane, wie Tri- oder Tetrachlorsilan, und als Farbstoffe Verbindungen, wie Diethylamino-4'-nitroazobenzol (Azofarbstoff) und 2-Amino-5-nitrothiazol (Dispersionsfarbstoff), geeignet.

Kieselsäureester wirken korrosionsverhindernd, weil ihre Moleküle, beispielsweise wenn die Schicht geritzt wird und sie dadurch mit Luftfeuchtigkeit in Kontakt kommen, anfangen untereinander zu vernetzen und dabei den Riß – gewissermaßen "selbstheilend" – verschließen, wodurch das darunterliegende Substrat vor Korrosion geschützt wird.

Während die genannten Verbindungen, welche UV-Licht absorbieren und Korrosion verhindern, flüssig sind und unverdünnt eingespritzt werden, sind die gängigen Farbstoffe fest und müssen deshalb in gelöster Form eingespritzt werden. Um ein Auskristallisieren zu verhindern, ist es empfehlenswert, die Düse zu beheizen und/oder mit relativ verdünnten Lösungen zu arbeiten.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich beispielsweise Beschichtungen herstellen, wie sie in den Fig. 2a bis 3 schematisch im Querschnitt dargestellt sind.

Die in der Fig. 2a dargestellte auf einem flachen Kunststoffsubstrat 21, beispielsweise aus PMMA, aufgetragene Beschichtung enthält einen UV-Absorber, beispielsweise Hostavin®. Zu ihrer Herstellung (Variante 1) wird zunächst ein dünner siliciumorganischer Plasmapolymerefilm 22 auf dem Substrat aufgebracht, der eine gute Haftung der Beschichtung auf dem Substrat gewährleistet. Dabei wird HMDS(O) als Monomer und außerdem Argon bei relativ niedrigem Druck in den Reaktor eingeleitet. Im nächsten Schritt wird die HMDS(O)-Zufuhr unterbrochen, der Druck im Reaktor erhöht und die Einspritzpumpe eingeschaltet, um Hostavin®-Tröpfchen einzuspritzen, deren Größe im Bereich zwischen etwa 30 und etwa 200 µm liegt. Die Größe der Tröpfchen läßt sich mittels der Laser-Licht-Schnitt-Technik, beispielsweise mittels eines Malvern Particle Sizers, messen. Wenn eine hinreichend dicke Schicht 23 aus dem UV-Absorber aufgewachsen ist, wird die Einspritzpumpe abgeschaltet, der Druck im Reaktor abgesenkt und die HMDS(O)-Zufuhr eingeschaltet, so daß wieder ein rein organischer Polymerfilm abgeschieden wird. Im weiteren Verlauf des Aufwachsens wird der Druck weiter erniedrigt und werden dem Plasmagas zunehmende Mengen Sauerstoff zugemischt, wodurch die aufwachsende Schicht 24 einen immer anorganischeren, quarzähnlichen Charakter annimmt bis sie bei einem Sauerstoffangebot, das wesentlich

höher liegt, als zur Herstellung von stöchiometrisch zusammengesetztem Siliciumdioxid nötig ist, oberflächlich aus reinem, kratzfestem Quarz besteht.

Die in der Fig. 2b gezeigte Beschichtung enthält ebenfalls einen UV-Absorber, beispielsweise Hostavin®, unterscheidet sich aber im Schichtaufbau, von der oben beschriebenen. Zur Herstellung der Beschichtung (Variante 2) wird – wie in der Variante 1 beschrieben – ein siliciumorganischer dünner Polymerfilm 22 auf einem Substrat 21, wie dem oben beschriebenen, aufgebracht. Anschließend wird der Druck im Reaktor etwas erhöht, die Zufuhr von HMDS(O) und Argon fortgesetzt und gleichzeitig die Einspritzpumpe eingeschaltet, um Tröpfchen von Hostavin® einzuspritzen. Der Druck im Reaktor ist dabei niedriger, als wenn nur Hostavin® eingebracht wird. Deshalb haben die Hostavin®-Tröpfchen eine Größe, die im Bereich zwischen etwa 30 und etwa 200 µm liegt. Das Hostavin® wird in die aufwachsende Polymerschicht eingebaut. Wenn eine hinreichend dicke UV-Licht absorbierende Schicht 25 aufgebracht ist, wird die Einspritzpumpe abgeschaltet, der Druck im Reaktor wieder abgesenkt und die HMDS(O)-Zufuhr fortgesetzt, so daß wieder ein rein siliciumorganischer Polymerfilm abgeschieden wird. Im weiteren Verlauf des Aufwachsens werden dann – genau so wie bei der Variante 1 – dem Plasmagas zunehmende Mengen Sauerstoff zugemischt und der Druck wird weiter erniedrigt, so daß die Schicht 24, wenn die Beschichtung ihre endgültige Dicke erreicht hat, oberflächlich aus reinem, kratzfestem Quarz besteht.

In der Fig. 3 ist eine gegen Korrosion schützende Beschichtung auf einem Substrat 31, aus einem flachen Eisenblech gezeigt, welche einen Korrosionsinhibitor, beispielsweise Methyltriethoxysilan, enthält. Zu ihrer Herstellung (Variante 3) wird zunächst auf dem Substrat aus HMDS(O) als Monomerem und unter Einströmen von Sauerstoff eine Plasmapolymerschicht 26 mit stark anorganischem Charakter bei niedrigem Druck aufgebracht. Anschließend wird die Sauerstoffzufuhr zunehmend gedrosselt und schließlich ganz abgestellt und der Druck etwas erhöht, so daß eine zunehmend organischere Schicht 27 abgeschieden wird. Daraufhin wird der Druck weiter erhöht und zusätzlich zur HMDS(O)-Zugabe Methyltriethoxysilan eingespritzt, um eine Schicht 28 mit Inhibitorwirkung zu erzeugen. Eingespritzt werden Methyltriethoxysilan-Tröpfchen, deren Größe im Bereich zwischen etwa 100 und etwa 200 µm liegt. Um eine gute Inhibitorwirkung zu erzielen, wird relativ viel Methyltriethoxysilan in die Schicht 28 eingebaut, damit in der Nachbarschaft jedes Methyltriethoxysilanmoleküls ausreichend viele weitere Methyltriethoxysilanmoleküle vorhanden sind, um im Fall einer Beschädigung der Beschichtung eine dichte selbstheilende Vernetzung der Inhibitormoleküle sicherzustellen. Abschließend wird bei abgestellter Methyltriethoxysilanzufuhr – wie bei den Varianten 1 und 2 beschrieben – eine zunehmend anorganischere Schicht 24 aufgebracht bis die gewünschte Gesamtschichtdicke der Beschichtung erreicht ist, deren Oberfläche praktisch vollständig aus reinem, kratzfestem Quarz besteht.

Außer daß die Verbindung in gelöster Form eingespritzt und die Düse gegebenenfalls beheizt wird, kann in die in den Fig. 2a und 2b gezeigten Strukturen unter Einhaltung sonst gleicher Bedingungen statt des UV-Absorbers ein Farbstoff eingebaut werden.

Bei ebenen Substraten mit einem Durchmesser im Dezimeterbereich ist es nicht schwierig, mit dem in der Fig. 1 gezeigten Plasmareaktor eine homogene Beschichtung zu erzielen. Bei großflächigen und möglicherweise gekrümmten oder sonst komplex geformten Substraten wird die Homogenität der Beschichtung dadurch erreicht, daß die Zugabe der Plasmagase und die Einspritzung der Verbindung an mehreren

Stellen erfolgt. Bei der Zugabe der Plasmagase ist dies gängige Praxis. Beim Einspritzen der genannten Verbindung läßt sich dies mit der Einspritztechnik in der Weise lösen, daß man über die zu beschichtende Fläche verteilt mehrere Einspritzdüsen einsetzt. Moderne, im Handel erhältliche Einspritzsysteme wie Common Rail-Systeme oder Radialkolben-Verteilereinspritzpumpen sind hierfür gut geeignet, da sie es im Prinzip erlauben, die Einspritzdüsen sogar einzeln hinsichtlich Dosiermenge und Einspritzzeitpunkt aber auch der Fokussierung des Sprühnebels anzusteuern. Mit einem Array aus einzeln oder gemeinsam ansteuerbaren Düsen, wie sie diese Vorrichtungen einsetzen, kann im übrigen auch die Strömung im Plasmareaktor so optimiert werden, daß das Maß der Fragmentierung, bzw. der Tröpfchengrößen genau kontrolliert werden können. Zur weiteren Erhöhung der Homogenität der Beschichtung kann außerdem das Substrat vor den Düsen, beispielsweise unter Verwendung eines Planetengetriebes hin- und herbewegt werden.

Bei Anwendung der elektrostatischen Zerstäubung zur Erzeugung der Tröpfchen lassen sich auch relativ große und/oder relativ komplex geformte Substrate homogen beschichten, da das ganze Substrat die Gegenelektrode bildet. Um die Homogenität noch zu steigern bzw. um auch sehr große und/oder besonders komplex geformte Substrate zu beschichten, kann man mehrere Zerstäubungsdüsen und/oder den Einsatz von mehreren Hilfselektroden zu Beeinflussung der Geometrie des Zerstäubungsfeldes vorsehen.

Patentansprüche

1. Plasmapolymerschichtung auf einem Substrat, **dadurch gekennzeichnet**, daß in ihr mindestens eine feste oder flüssige, organische oder metallorganische Verbindung eingebaut ist, welche fragmentiert wird, wenn sie den Bedingungen der Plasmapolymersation ausgesetzt wird.
2. Plasmapolymerschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Verbindung als UV-Absorber, als Korrosionsinhibitor oder als Farbstoff dient.
3. Plasmapolymerschichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der UV-Absorber aus der Gruppe sterisch gehinderte Amine, Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen und organische Titanverbindungen ausgewählt wird.
4. Plasmapolymerschichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der UV-Absorber aus der Gruppe Benzotriazole, Triazine, Tetraisopropoxytitan, Mischungen dieser Verbindungen, Kombinationen aus substituierten Benzophenonen, Acrylate und 4-Aminobenzoester oder Kombinationen aus Benzophenonderivaten, sterisch gehinderten Aminen und organischen Titanverbindungen ausgewählt wird.
5. Plasmapolymerschichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Korrosionsinhibitor ein Kieselsäureester oder ein halogeniertes Silan ist.
6. Plasmapolymerschichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Kieselsäureester (C₁-C₅)Alkyl-(C₁-C₅)alkoxysilane oder Tri-(C₁-C₅)alkoxysilane verwendet werden.
7. Plasmapolymerschichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff aus den Gruppen der Metallmacrocyklen mit konjugierten π -Elektronensystemen, der Azofarbstoffe, der Naphthol-AS-Farbstoffen und der Dispersionsfarbstoffe ausgewählt wird.
8. Plasmapolymerschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die ge-

nannten Verbindungen als Zwischenschicht (23) aufgebracht oder in die aufwachsende Polymermatrix (25, 28) eingebaut sind oder in die poröse Polymermatrix und/oder – sofern es Porosität aufweist – in das Substrat eindiffundierten.

9. Verfahren zur Herstellung einer Polymerbeschichtung auf einem Substrat mittels Plasmapolymerisation, dadurch gekennzeichnet, daß in die plasmaunterstützt aufwachsende Beschichtung mindestens eine feste oder flüssige, organische oder metallorganische Verbindung eingebaut wird, welche fragmentiert wird, wenn sie den Bedingungen der Plasmapolymerisation ausgesetzt wird, und welche in Form flüssiger Tröpfchen in den Plasmareaktor eingebracht wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Tröpfchengröße auf die Aktivierung der in den Plasmareaktor eingebrachten Materie abgestimmt wird, wobei die Aktivierung im wesentlichen vom Druck im Plasmareaktor, von der eingestrahnten Leistung und von der Dauer der Plasmaeinwirkung abhängt.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Tröpfchengröße im Bereich zwischen etwa 0,01 und etwa 500 µm liegt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Tröpfchengröße zwischen etwa 1 und etwa 250 µm liegt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Plasmapolymerisation unter Einwirkung eines Mikrowellenplasmas durchgeführt wird, welches gepulst oder un gepulst betrieben wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck im Plasmareaktor auf Werte im Bereich zwischen etwa 0,1 und etwa 10 mbar eingestellt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß ein konventioneller Plasmareaktor (1) eingesetzt wird, der zusätzlich Mittel zum Einbringen der genannten Verbindung aufweist.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Verbindung mittels Vernebelung eingebracht wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernebelung mittels eines Ultraschallverdampfers durchgeführt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernebelung mittels einer Einspritzpumpe durchgeführt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Tröpfchengröße über den Einspritzdruck, die Einspritzmenge und die Düsengeometrie gesteuert wird.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß eine Flüssigkeitsmenge im Bereich zwischen etwa 50 und etwa 250 ml/Std. mit einem Druck im Bereich zwischen etwa 100 und etwa 500 bar eingespritzt wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß zur Beschichtung von großflächigen und/oder gekrümmten Oberflächen aufweisenden Substraten eine Vielzahl von bezüglich ihrer räumlichen Anordnung auf die Substratform abgestimmten und einzeln ansteuerbaren Einlässe für die Plasmagase und Zuleitungen für die genannte Verbindung vorgesehen werden.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß zum Beschicken und Steuern einer Viel-

zahl von Zuleitungen Common-Rail-Systeme oder Radialkolben-Verteilereinspritzpumpen eingesetzt werden.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Verbindung mittels elektrostatischer Zerstäubung eingebracht wird.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Tröpfchengröße insbesondere über die Stärke des elektrischen Feldes und über die Zusammensetzung des Lösungsmittels gesteuert wird.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, 23 und 24, dadurch gekennzeichnet, daß zur Beschichtung von sehr großflächigen und/oder besonders komplex geformte Oberflächen aufweisenden Substraten eine Vielzahl von bezüglich ihrer räumlichen Anordnung auf die Substratform abgestimmten und einzeln ansteuerbaren Einlässe für die Plasmagase und für die genannte Verbindung eine Vielzahl von Zerstäubungsdüsen und/oder eine Vielzahl von Hilfselektroden zur Beeinflussung der Geometrie des Zerstäubungsfeldes vorgesehen werden.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß beim Aufwachsen der Plasmapolymerbeschichtung beschichtende und oder nicht-beschichtende Gase eingeleitet werden.

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß als beschichtende Gase organische, insbesondere siliciumorganische Monomere, bevorzugt Silane und Siloxane, wie HMDS(O), eingeleitet werden.

28. Verfahren nach Anspruch 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtbeschichtendes Gas ein Edelgas und/oder Sauerstoff und/oder Stickstoff eingeleitet wird (werden).

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß die genannten Verbindungen als Zwischenschicht aufgebracht, in die aufwachsende Polymermatrix eingebaut werden oder in die poröse Polymermatrix und/oder – sofern es Porosität aufweist – in das Substrat eindiffundieren.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Case	Age	Sex	Site	Pathologic	Survival
1	60	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
2	65	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
3	68	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
4	70	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
5	72	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
6	75	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
7	78	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
8	80	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
9	82	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
10	85	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
11	88	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
12	90	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
13	92	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
14	95	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
15	98	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
16	100	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
17	102	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
18	105	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
19	108	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
20	110	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
21	112	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
22	115	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
23	118	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
24	120	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
25	122	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
26	125	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
27	128	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
28	130	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
29	132	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
30	135	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
31	138	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
32	140	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
33	142	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
34	145	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
35	148	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
36	150	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
37	152	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
38	155	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
39	158	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
40	160	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
41	162	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
42	165	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
43	168	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
44	170	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
45	172	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
46	175	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
47	178	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
48	180	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
49	182	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
50	185	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
51	188	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
52	190	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
53	192	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
54	195	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
55	198	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
56	200	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
57	202	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
58	205	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
59	208	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
60	210	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
61	212	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
62	215	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
63	218	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
64	220	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
65	222	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
66	225	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
67	228	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
68	230	M	Rectum	Adenocarcinoma	10 mo
69	232	M	Rectum	Adenocarcin	

